

補修溶接時の原子炉圧力容器鋼中の He バブル形成とその制御に関する基礎研究

Theoretical Insight into a Difference of Helium Bubble Formation in Austenitic and Ferritic Steels during Post-Irradiation Welding

京都大学エネルギー理工学研究所 森下和功 Kazunori MORISHITA Member

Possible explanation on a difference of microstructural evolution in fcc and bcc metals during temperature change after irradiation, is given based on atomistic evaluation of the binding states of helium to a matrix void, a dislocation and a grainboundary. It is here emphasized that the difference of helium bubble formation in those metals is produced by the fact: helium atoms are most strongly trapped by a matrix void in bcc metals, while a grainboundary is a strongest trapping site in fcc metals. These interpretations are qualitatively consistent with the difference of experimental observations of intergranular cracking in austenitic and ferritic steels during post-irradiation welding.

Keywords: Molecular dynamics and static simulation, Helium Bubble, Post-Irradiation Welding

1. 緒言

軽水炉プラントの高経年化にあたっては、原子炉内構造物や原子炉圧力容器の補修溶接技術を確立する必要がある。中性子の照射を受けた材料中では、非平衡なはじき出し欠陥（原子空孔、自己格子間原子）や核変換生成物としての He などの不純物が生成する。これらの格子欠陥は、照射条件や温度などの環境因子に影響されながら移動し、欠陥集合体を形成する。形成された集合体は、その材料の脆化因子として、照射による材料の機械的特性変化を支配する。照射後補修溶接においても、溶接部位近傍に急激な温度変化 (Fig. 1) とそれに伴う内部応力変化が起こるため、そのような環境因子に影響されながら、新たな欠陥集合体の形成や分解反応が起こる。

炉内構造物として使用されているオーステナイト系ステンレス鋼（面心立方(fcc)構造をもつ）の場合、He によって安定化された原子空孔集合体（いわゆる He キャビティ）が溶接熱影響部の粒界上に形成され、粒界割れの原因となることが知られている。一方、原子炉圧力容器鋼として使用されているフェライト鋼（体心立方(bcc)構造をもつ）の場合は、オーステ

ナイト鋼の場合と同程度の He 量、照射量の条件であっても、粒界キャビティが観察されないとの報告がある [1]。

ここでは、分子動力学法に基づいた He と材料内欠陥（マトリクスボイド、転位、粒界）の結合状態の解析を行い、照射後溶接時のオーステナイト鋼およびフェライト鋼中の He キャビティ（He バブル）形成の違いについて検討する。また、照射後溶接時の粒界キャビティ形成を抑制するための方策について考察する。

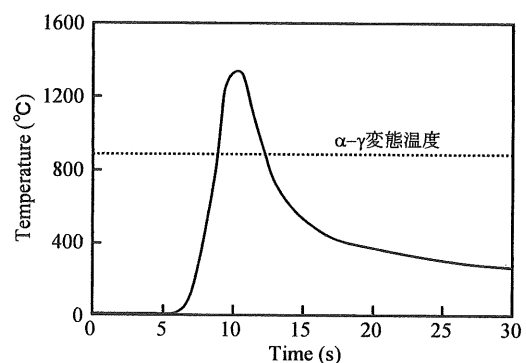


Fig. 1 Temperature evolution at Heat-affected zone (HAZ) in steels during welding

2. He 結合エネルギー評価

2.1 ボイドの He 捕獲力

ここでは、He バブルの解離反応に関して述べる。次節で行っている照射後溶接時の He 分布変化の考察の基本として重要なので、やや詳細に触れることにする。

連絡先：森下和功、〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄、
京都大学エネルギー理工学研究所、電話：0774-38-3477、
e-mail: morishita@iae.kyoto-u.ac.jp

本研究において、経験的原子間ポテンシャルを使った分子動力学解析を行い、bcc Fe のマトリクス中に存在する He バブル内の各種点欠陥 (He, 原子空孔, 格子間原子) の結合エネルギーを評価した[2,3]. 評価に用いた原子間ポテンシャルは、Fe-Fe, Fe-He, He-He 原子間に対してそれぞれ、Ackland[4], Wilson-Johnson[5], ZBL-Beck ポテンシャル[6]である。Fig. 2 に各解離エネルギーの He/V 比依存性を示す。ここで、解離エネルギーは、結合エネルギーに移動エネルギー (定数) を足したものである。

この図を見ると、He 解離エネルギーは、He キャビティのサイズにはあまり依存せず、He/V 比の減少関数となることがわかる。すなわち、He/V 比が高く He キャビティ内の He 圧力が高ければ高いほど、そのような He キャビティから He 原子が解離しやすくなる。一方、同図には、He キャビティに対する空孔解離エネルギーも示されている。こちらは、He/V 比の増加関数として表される。すなわち、He キャビティの He 圧力が高くなるほど原子空孔は解離しにくくなる。原子空孔が解離すれば、その He キャビティのサイズは小さくなることを考えると、He 圧力の上昇とともに、He キャビティは収縮しにくくなる—つまり、熱的安定性が増す—ということを示している。さらに、Fig. 2 には、SIA 解離エネルギーも記載されている。SIA は Self-interstitial atom の略で自己格子間原子を指す。He キャビティとマトリクスの界面にある Fe 原子が解離し、その Fe 原子が He キャビティから遠方のマトリクス中に SIA を形成する場合を考えると、SIA 解離エネルギーが定義できる。金属原子が解離し、遠方に SIA を形成すること (SIA エミッションとよぶ) は、He キャビティに一個原子空孔が供給されたことと同義になる。すなわち、He キャビティの成長に寄与することになる。Fig. 2 を見ると、He 圧力が大きな He キャビティほど SIA エミッションが起こりやすくなることがわかる。SIA エミッションが起こると、実行的に He キャビティ内の原子空孔数が増加するので、He/V 比、すなわち、He 圧力は減少する。

Fig. 2 の縦軸 (=解離エネルギー) は温度と非常に密接な関係がある。温度がある程度高ければ、He 解離エネルギーの小さな He キャビティからは容易に He 原子が、また、空孔解離エネルギーの小さな He キャビティからは容易に原子空孔が、さらに、SIA 解離エネルギーの小さなキャビティからは SIA が解離することにな

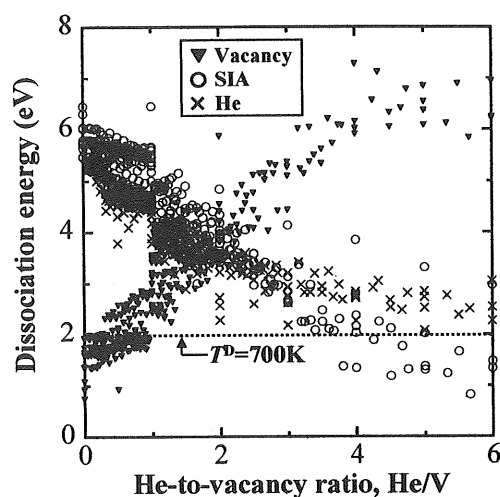


Fig. 2 Dissociation energies of a helium atom, a vacancy and a self-interstitial atom to a He-vacancy cluster (He bubble) in bcc Fe as a function of He/V ratio which is proportional to helium pressure in the cluster.

る。例えば温度 700K の場合を考えてみる。解離反応の 1 次近似モデルに従うとすれば、解離温度 $T(K)$ と解離エネルギー $E^D(eV)$ には

$$E^D = 0.0029T \quad (1)$$

の関係が成り立つので、温度 700K は解離エネルギー約 2eV に相当する。そこで、Fig. 2 に示すように 2eV のところに水平線を引く。この線より下にある解離エネルギーをもつ He キャビティでは解離反応が起こることになるが、He/V 比が約 0.7 よりも小さい He キャビティからは原子空孔が、また、He/V 比が約 4 よりも大きな He キャビティからは He 原子や SIA が解離することがわかる。言い換えれば、He 圧力の高い He キャビティからは He 原子や SIA が放出され、一方、He 圧力の低い He キャビティからは原子空孔が放出されることになる。He キャビティから He 原子が放出されれば He/V 比は減少し (高かった He 圧力がやや減少する)、また、原子空孔が放出されれば He/V 比は増大する (低かった He 圧力がやや増大する)。さらに、SIA が放出されれば He/V 比は減少する (高かった He 圧力がやや減少する)。したがって、温度 700K の場合に安定に存在することのできる He キャビティの He/V 比は、図から、約 0.7 から約 4 までの間に限定される。

温度を上昇させていくと、この水平線は上昇する。そのため、安定に許容される He/V 比の下限は上昇し、上限は減少する。さらに温度を上昇させると、終いには、すべての He キャビティの He/V 比は 1.8 程度に収

束していくことになる。Fig.2より、そのときのHe解離エネルギーは3.2eV程度であることがわかる。すなわち、マトリクスボイドのHe捕獲力は、3.2eV程度とすることができる。ただし、ここで言う“マトリクスボイド”には、サイズ1のボイド（すなわち単空孔）や原子空孔集合体と言った方が的確と思われるサイズの小さなナノボイドも含まれる。

2.2 その他の欠陥のHe捕獲力

同様に、bcc Fe中の刃状転位とHe原子の結合エネルギーを分子動力学解析によって求めたところ、刃状転位と格子間Heの結合エネルギーは約2.3eV程度であった。また、この刃状転位に原子空孔を1個導入し、その中心にHe原子をおいた場合の結合エネルギーは3.2eV程度であった。さらに、刃状転位線上のHe拡散に対する活性化エネルギーは0.33eVであった。一方、Kurtzらは、我々の整備した原子間ポテンシャルを用いてbcc Fe中の粒界(GB)のHe結合エネルギーを求めた[8]。その結果、例えば、GB($\Sigma 3\{111\}$)コアもしくは近傍のHe結合エネルギーは、格子間Heに対して2.7eV、置換型Heに対して0.8eVであった。以上、これらの知見を模式図に表すと、Fig.3(a)のようになる。bcc Fe中では、粒界や転位のHeに捕獲力に比べ、マトリクスボイドのHe捕獲力は非常に大きいことがわかる。この結合エネルギーの大小関係をもとに照射後溶接時のHe挙動をモデル化すると、以下のようなになる。

290°C程度（実際の軽水炉運転時の圧力容器鋼温度）の低温照射を受けたフェライト鋼では、生成したHe原子のほとんどは、マトリクス空孔またはその集合体に（転位密度が高ければ転位にも）捕獲されている。そこで、照射後溶接を行えば系の温度を高くすると、解離エネルギーの低いサイトに捕獲されたHe原子から順に解離していくため、まず粒界や転位に捕獲されていたHe原子から先に解離する。さらに温度が高くなると、やがてはマトリクスの原子空孔やその集合体からもHe原子の解離が起こることになるが、この温度域で $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が起こる。Morishitaら[2,3]は、fcc Feおよびbcc Feにおけるマトリクス空孔またはその集合体に対するHe結合エネルギーの違いを検討し、bccに比べ、fcc Feの方がHe結合エネルギーが小さいとしている。そのため、この変態温度を越えて構造がbccからfccに変化すると、それまでマトリクス空孔またはその集

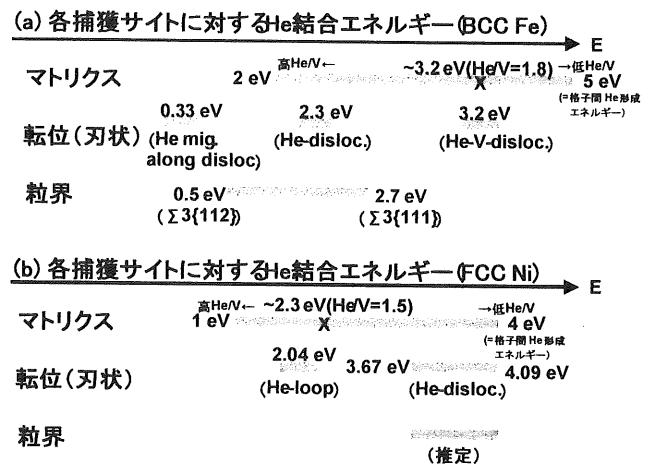


Fig. 3 Helium binding energies of a matrix void, an edge dislocation and a grain boundary in bcc Fe (a) and fcc Ni (b)

合体に捕獲されていたHeが多量に解離すると考えられる。fccへの変態後は、転位や粒界のHe結合エネルギーはかなり高くなるので（次節で述べるFig.3(b)から類推）、転位や粒界がHeの有効な捕獲サイトになる可能性はある。しかし、溶接冷却時には γ (fcc) $\rightarrow \alpha$ (bcc)への再変態が起こり、再びbccに戻った直後には、粒界や転位の捕獲機能はほとんど消失してしまう。その結果、やはり、He原子はマトリクス空孔またはその集合体に強く結合することになる。結局、このようなマトリクスの高いHe捕獲能力により、Heはマトリクス全体に分散して分布するので、粒界キャビティの形成には至らない。このことは、実験事実とも一致する。

2.3 fccとbccの違い

Fig.3(b)は、我々と同様の方法を行ってSonedaらが求めたNi中のマトリクスボイドおよび転位に対するHe結合エネルギー[9]を示す。Niはオーステナイト鋼と同じfcc構造を有する。当然、Niとオーステナイト鋼ではHe結合エネルギーの絶対値が異なると考えられるので、Fig.3(b)からオーステナイト鋼中のHe挙動を定量的に解釈するわけにはいかない。しかしながら、Heの性質「閉殻構造をもち、不活性で、材料中の空隙部分を好む」を考えると、オーステナイト鋼中の各捕獲サイトに対するHe結合エネルギーの大小関係は、同じfcc構造をもつNiのそれと変わらないと考えてもよい。粒界に対するHe結合エネルギーの報告はないが、小傾角粒界などは転位の集合体と考えれば、ほぼ転位

に対する結合エネルギーと同程度であると推定される。Fig. 3(b)を見ると、bcc Fe の場合とは違い、fcc Ni では、マトリクスボイドの He 捕獲力は転位や粒界に比べてとても小さく、約 2.3eV である。

溶接時の入熱を受けて温度が上昇すると、fcc 金属では、最初に、マトリクスに捕獲されていた He 原子が解離する。解離した He 原子は新たな捕獲サイトを見つけるまでは移動を続けるので、結局、He 原子は、かなり高温まで安定な捕獲サイトである転位や粒界にたどり着くことになる（粒界や転位への He 局在化機構）。さらに高温になっても、転位や粒界が He 捕獲サイトとして有効に機能しているかどうかは、転位・粒界の熱的安定性や He 結合エネルギーの絶対値（Fig. 3(b)の結合エネルギーは、Ni に対する値である。）とも関係するのではっきりしたことは言えない。しかしながら、この温度で転位や粒界の He 捕獲機能が喪失されるとしても、すでに昇温によって He は転位または粒界近傍に集められ、しかも、その後の冷却時に He 捕獲機能が回復する順番は、転位や粒界→マトリクスの順序であるので、溶接終了時には、かなりの He が転位や粒界に集められていると考えられる。粒界や転位に蓄積した He は、いわゆるパイプ拡散により容易に移動、集合体形成を行うことができる。粒界に形成した He キャビティ（または核）は、冷却時の引張応力により成長すると考えられている。実際、中性子照射を受けたオーステナイト鋼の照射後溶接では、粒界に He キャビティが観察されている。

3. 結言

- (1) He 結合エネルギーを各捕獲サイトの関数として整理した。その結果、bcc 金属(Fe)の各サイトにおける He 結合エネルギーは、
粒界 \leq 転位 $<$ マトリクス
という順序になっていることがわかった。これは、fcc 金属(Ni)の場合の
マトリクス $<$ 転位 (≒粒界)
という順序とは明らかに異なる。
- (2) 各捕獲サイトにおける He 結合エネルギーの大小関係に注意しつつ、照射後溶接時の He 挙動に関するモデルを検討した。このモデルは、照射後溶接によって、オーステナイト鋼(fcc)では He キャビティが粒界に観察されるのに対し、フェライト

鋼(bcc)では観察されないという実験事実を矛盾なく説明できる可能性がある。

- (3) 照射後溶接時の He キャビティ形成を制御するためには、各 He 捕獲サイトの捕獲力を精査した上で、He をマトリクス全体に分散分布させるように材料設計する必要がある。

謝辞

本研究は、平成 16 年度受託研究「照射材料溶接時の He 挙動の解析」（三菱重工業高砂研究所）によって行われた。有益な助言および最新実験データを提供してくださった同研究所 鴨和彦博士および独立行政法人原子力安全基盤機構 柏倉功次博士に深く感謝します。

参考文献

- [1] 三菱重工株式会社 受託研究報告書「原子力プラント照射材料安全補修溶接技術 原子炉（圧力）容器補修溶接技術」報告書（独立行政法人原子力安全基盤機構委託），平成 17 年 3 月。
- [2] K. Morishita, R. Sugano, B.D. Wirth, J. Nucl. Mater., Vol. 323, 2003, 243.
- [3] 森下和功, 受託研究報告書「照射材料溶接時の He 挙動の解析」（三菱重工業高砂研究所委託），平成 17 年 3 月。
- [4] G.J. Ackland, D.J. Bacon, A.F. Calder, and T. Harry, Philos. Mag., A, Vol. 75, 1997, 713.
- [5] W.D. Wilson, R.D. Johnson, 'Rare Gases in Metals', in Interatomic potentials and simulation of lattice defects, (Ed. by P.C. Gehlen, J.R. Beeler, Jr., and R.I. Jaffee), Plenum, 1972, 375.
- [6] The Ziegler potential at higher energy part and the Beck potential at lower energy part are smoothly combined in the present study: D.E. Beck, Mol. Phys., Vol. 14, 1968, 311. J.P. Biersack and J.F. Ziegler, Nucl. Instrum. Meth., Vol. 194, 1982, 93.
- [7] R. Sugano, K. Morishita, in preparation (ICFRM-13 proceedings); R. Sugano, Doctoral thesis of Energy Science, Kyoto University, March 2004.
- [8] R.J. Kurtz and H.L. Heinisch, Journal of Nuclear Materials, Vol. 329-333 (2004) 1199.
- [9] 電力中央研究所, 受託研究報告書「照射ステンレス鋼溶接部のヘリウム挙動の計算機シミュレーション作業」（日立ハイテクノロジーズ委託），平成 16 年 12 月。

